

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-173842

(43)Date of publication of application : 29.07.1991

(51)Int.Cl.

C07C 35/08
B01J 27/12
B01J 27/13
B01J 31/28
C07C 29/136
C07C 29/20
// C07B 61/00

(21)Application number : 02-299093

(71)Applicant : FIRMENICH SA

(22)Date of filing : 06.11.1990

(72)Inventor : WEINSTEIN ROBERT M

(30)Priority

Priority number : 89 4072 Priority date : 13.11.1989 Priority country : CH

(54) PROCESS FOR PREPARATION OF 4-TERT-BUTYL-CYCLOHEXANOL AND CATALYST FOR ITS PREPARATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To advantageously obtain a cis-isomer of the subject compound by hydrogenating 4-t-butylphenol or 4-t-butyl-cyclohexanone, in the presence of a catalyst system which combines rhodium on a specific carrier with a specific promoter.

CONSTITUTION: By hydrogenating 4-t-butylphenol or 4-t-butyl-cyclohexanone in the presence of a catalyst system which is constituted in a combination of Rh on Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, SiO₂.Al₂O₃ or a charcoal carrier with HBF₄ or BF₃·[Y]_n [Y means R₂O (R means 1-6C alkyl), CH₃CO₂H, H₃PO₄, H₂O; (n) is 0, 1, 2], desirably, Rh/Al₂O₃.BF₃, desirably at the pressure of 3 × 10⁵-2 × 10⁶ Pa, at 25-200° C, especially at 40-130° C, the cis-isomer of the said compound which is useful as an intermediate in a fragrance industry, especially, ester acetate, can be obtained with excellent stereoselectivity economically.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A) 平3-173842

⑪ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)7月29日

C 07 C 35/08

B 01 J 27/12

27/13

31/28

C 07 C 29/136

29/20

// C 07 B 61/00

3 0 0

X

8827-4H

6750-4G

6939-4G

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全6頁)

⑭ 発明の名称 4-tert-ブチルシクロヘキサノールの製法及び製造用触媒

⑮ 特 願 平2-299093

⑯ 出 願 平2(1990)11月6日

優先権主張 ⑰ 1989年11月13日 ⑱ スイス(CH) ⑲ 4072/89-3

⑳ 発 明 者 ロバート・エム・ワイ スイス国ジュネーヴ・アヴェニュー・エドモンド・ヴオシ
ンスタイン エル 8㉑ 出 願 人 ファイルメニツヒ・ソシ スイス国ジュネーヴ 8・ルート・デ・ジュネ 1
エテ・アノニム

㉒ 代 理 人 弁理士 矢野 敏雄 外1名

明 細 書

1 発明の名称

4-tert-ブチルシクロヘキサノールの製法
及び製造用触媒

2 特許請求の範囲

- 1 本質的にそのシス異性体の形の4-tert-ブチルシクロヘキサノールを製造する方法において、4-tert-ブチルフェノール又は4-tert-ブチルシクロヘキサノンの水素化を、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ 又は木炭担体上のロジウムと BF_3 又は $BF_3 \cdot [Y]_n$ [ここで Y は R_2O 基 (R は C_1 - C_6 -低級アルキル基である) 又は OH 、 CO_2H 、 $ESPO_4$ 又は H_2O を表わし、n は 0、1 又は 2 である] とを組み合わせて構成されている触媒系の存在下に実施することを特徴とする、4-tert-ブチルシクロヘキサノールの製法。

- 2 触媒系は $R_2O/Al_2O_3 \cdot BF_3$ の形である、請求項 1 記載の方法。

- 3 水素化を $3 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$ Pa の圧力で

実施する、請求項 1 記載の方法。

- 4 水素化を $25^\circ C \sim 200^\circ C$ の温度で実施する、請求項 1 記載の方法。

- 5 $40^\circ C \sim 130^\circ C$ の温度を使用する、請求項 4 記載の方法。

- 6 モル量で表わされた BF_3 とロジウムとの割合は、0.5 対 1.5 である、請求項 1 記載の方法。

- 7 出発 4-tert-ブチルフェノール又は 4-tert-ブチルシクロヘキサノンのモル量に対するロジウムのモル量は、0.01 ~ 0.5 % である、請求項 1 記載の方法。

- 8 水素化を、反応条件下で不活性の有機溶媒中で実施する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の方法。

- 9 水素化をシクロヘキサン中で実施する、請求項 8 記載の方法。

- 10 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ 又は木炭担体上のロジウムと BF_3 又は $BF_3 \cdot [Y]_n$ [式中 Y は R_2O 基 (ここで R は C_1 - C_6 -低級アル

ルキル基である)又は $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{R}$ 、 H_3PO_4 又は H_2O を表わし、 n は0、1又は2である)とを組み合わせて構成されている触媒系。

5 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、本質的にそのシス異性体の形の4- ϵ -ブチル-シクロヘキサノールの製法に関し、この方法は、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 又は木炭担体上のロジウムと HBF_4 又は $\text{BF}_3 \cdot [\text{Y}]$ [ここで Y は R_2O 基(R は C_1 - C_6 -低級アルキル基である)又は $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{R}$ 、 H_3PO_4 又は H_2O を表わし、 n は0、1又は2である)]とを組み合わせて構成されている触媒系の存在下で4- ϵ -ブチル-フェノール又は4- ϵ -ブチル-シクロヘキサノンを水素化することより成る。

更に、本発明は、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 又は木炭担体上のロジウムと HBF_4 又は $\text{BF}_3 \cdot [\text{Y}]_n$ [ここで Y は R_2O 基(R は C_1 - C_6 -低級アルキル基である)又は $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{R}$ 、 H_3PO_4

又は H_2O を表わし、 n は0、1又は2である)]とを組み合わせて構成されている触媒系を提供する。

本発明は、香料工業に関連している。

特に、本質的にそのシス異性体の形の4- ϵ -ブチル-シクロヘキサノールを製造する新規方法に関する。この化合物は、フレグランス工業で、特にエステル即ち酢酸エステルの製造用の中間体として有用である。

[従来の技術]

殊に、4- ϵ -ブチル-シクロヘキシルアセテートは、市場でいくつかの商品名で入手される公知香料成分である。これは、一般に、シクロアルカン性(cycloaliphatic)シス異性体が種々の割合で、通常30~60重量%の量で存在する異性体混合物の形で市販されている。ところで、このシス異性体の嗅覚品質と、相応するトランス異性体のそれとの間には根本的なちがひがあり、この化合物の前者が好適であることは判明している[Arctander, Perfume and Flavor

Chemicals, Montclair, N.J. (1969), sects. 440 及び 441]。この理由から、多くの研究グループがその有利な異性体形での前記エステルの製造の努力をしている。それにもかかわらず、このシス異性体含量の多い生成物の入手の問題は実際に残っている。実際に、文献に記載の多くの合成法のいくつかは、シス異性体を充分に含有している異性体混合物を提供しているが、これは、工業的開発にあまり利益をもたらさない高価な工業的解決の経費を伴ったのみ達成される。

米国特許第2927127号明細書(1960年3月1日承認)には、シス異性体を87.5%の高濃度で含有する4- ϵ -ブチル-シクロヘキシルアセテートのシス/トランス混合物の製法が記載されており、この方法は、活性炭担体上のRhの存在でのp- ϵ -ブチル-フェノールの接触的水素化(catalytic hydrogenation)及びこうして得られた生成物の無水酢酸を用いるアセチル化より成っている。この水素化工程

は、 7×10^6 Paの高圧で実施されている。

同様に、ケミカル・アブストラクツ(Chemical Abstracts)80巻sec. 14700sには、活性炭上のRh又は二酸化ルテニウムを用い、 10×10^6 Paの圧力での接触的水素化によるp- ϵ -ブチル-フェノールの還元法が記載されている。そこに記載のシス異性体の含有率は64.1%であつた。

米国特許第4343955号明細書には、アルミナ上のルテニウムの存在で、 4×10^6 Paの圧力及び100℃の温度での接触的水素化によるp- ϵ -ブチル-シクロヘキサノールの製法が記載されている。この場合には、生成物のシス異性体含有率は74.8%であつた。

最後に、欧州特許第141054号明細書中には、アルミナ上のパラジウムを用い、120~180℃及び 20×10^6 Pa以上の圧力でのp- ϵ -ブチル-フェノールの還元、引続く、同じアルミナ担体上のルテニウムの存在、70~200℃の温度及び同じ圧力条件下での生成

物の水素化よりなる2工程法が記載されている。得られた混合物中に、このシス異性体は、46%の量で存在した。

前記のように、先行文献の方法は、厳しい反応条件を必要とする方法に関し、従つて、このような方法を工業的規模で適用する際には特別な工業的問題が起こる。他方、特に、異種触媒を使用する方法を工業的に適用する際に考えられる問題は、触媒の循環の可能性並びにその寿命及び反応性に関する可能性にあることは周知である。これらのすべての要因は、経済的観点から方法の価値を測定する際に考慮され、その結果として、前記方法が工業的に適用される場合の重要な要因である。

ところで、次のように、触媒の循環に関する先行文献に記載の方法より付加的に明らかな利点を与える方法により、シス異性体形の多い4-*t*-ブチル-シクロヘキサノールの異性体混合物を得ることができることが判明した。この方法はロジウムを主体とする触媒の存在での4

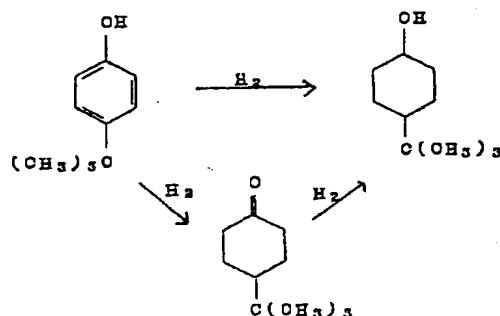
体の1つの形で使用することができる。

〔発明の解決しようとする課題〕

従つて、本発明の課題は、本質的にシス異性体の形の4-*t*-ブチル-シクロヘキサノールの製法を提供することであり、これは、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ 又は木炭担体上のロジウムと HBF_4 又は $BF_4 \cdot (Y)_n$ 〔ここでYは R_2O 基(Rは $O_1 \sim 8$ -低級アルキル基である)又は CH_3CO_2H 、 H_3PO_4 又は H_2O を表わし、nは0、1又は2である)〕とを組み合わせて構成された触媒系の存在で、4-*t*-ブチルフェノール又は4-*t*-ブチル-シクロヘキサノンを水素化より成る。

この方法を特徴付けている反応は、反応式で次のように示される：

-*t*-ブチル-フェノール又は4-*t*-ブチル-シクロヘキサノンの接触的水素化より成るがこれは決して、温和な反応条件の適用を許容しない。実際に、助触媒例えば三弗化硼素の存在でのアルミナ担体上に予め沈殿されたロジウムより成る触媒の使用は、優れた立体選択性を得ることを可能にただけではなく、その活性が多数回の操作にわたつて一定でありかつ適当である触媒系も提供するので、この方法をより経済的に有利にすることが認められた。 $BF_3 \cdot Al_2O_3$ の型の弗素化された触媒の使用は、芳香系を包含するアルキル化反応に関連して記載されており、 $KF \cdot Al_2O_3$ が単純付加型反応での触媒として報告されており〔Chem. Soc. 1986, 1133~39参照〕、水素化反応でのこのような触媒の使用の報告があり、我々の知る限りでは、シクロヘキサノン又はフェノールの立体選択的水素化でそれを使用してシクロヘキサノールを得ることは決して暗示されてはいなかつた。助触媒として BF_3 はそれ自体又はその錯



水素化反応は大気圧で実施できるが、最良の収率並びに最も有利な異性体分配は、 3×10^5 Pa ~ 2×10^6 Paの圧力を適用する際に得られた。

温度は重大な要因ではない。この新規触媒系の使用の結果として、反応は室温に近い温度で実施できる。本発明の方法の有利な態様によれば、25~200℃の温度を使用する際に良好な最終生成物収率が得られ、40~130℃は最も実際の場合に適用される典型的な値である。

観察された交換率は優れており、多くの場合

に100多に達し、使用触媒系の良好な立体選択性は、4-tert-ブチル-シクロヘキサノールの異性体混合物の製造時に認められ、その有利なシス異性体の含分は90重量%付近に達することができる。

前記定義の反応条件下で、反応時間は、数時間である。多くの場合に、出発フェノール又はシクロヘキサノンの殆んど完全な変換率を達成するためには2~5時間で充分である。

使用触媒系の真の構造の推測を待つまでもなく、助触媒例えば BF_3 の使用は、アルミナ担体の表面特性を変え、従つて、これに、

$[\text{Al}_2\text{O}_3]_{0.8} \cdot [\text{AlF}_3]_{0.2}$ として良好に定義できうる化学量論を与えることは明らかである。典型的には、 Al_2O_3 上のロジウム5重量%より成る触媒を使用した。これは、市場で入手しうる $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ に関する一般の濃度である。

反応を良好な条件で実施することを確保する厳密なパラメータの1つは、 BF_3 及びロジウムの相対的割合の比である。モル量で定義される

保持することが観察された。このように製造された触媒系は、関連するすべての実際の使用に完全に適合しているが、単に助触媒を $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 又は Rh/O に添加することにより他の有効な系を得ることができる。従つて、テトラフルオロホウ酸は、アルミナ又は木炭上のロジウムの存在での水素化時に、反応混合物に直接添加することができる。このような系は、前記の予め浸漬された触媒のそれに完全に匹敵する立体特異性を示す。

〔実施例〕

次に本発明を実施例を用いて詳述する。

例1

触媒の製造

浸漬による一般的方法

A. 市販のアルミナ担体上の5重量%ロジウム10g(0.50g又は4.86mmolに相当)、 $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 0.920ml[使用前に蒸溜; 7.48mmol]及び酢酸エチル60mlを100ml-フラスコ内に窒素気下で装入した。混合の

この比は、約0.5~1.5よりなることが確認することができたが、 BF_3 の割合の増加は、不所望の副産物の形成をもたらすことが観察された。最後に、ロジウムのモル量対フェノール又はシクロヘキサノールのモル量で定義される触媒の量は0.1~0.5多であつてよい。

水素化は、反応条件下で不活性の有機溶媒中で実施し、その終りに、エーテル例えばテトラヒドロフラン又は脂肪族又は脂環式炭化水素例えばシクロヘキサンを使用するのが有利である。

本発明の方法で使用されている詳細かつ有利な触媒(これは本発明の目的物でもある)は、有利には、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の浸漬により製造できる。従つて、酢酸エチル中の $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 又はトリフルオロボロエーテレートと $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ との混合物を、アルゴン気下に約45℃で75分間保持し、引続き固体生成物を単離しかつ乾燥させた。こうして得た触媒を、その使用の前に、不活性ガス雰囲気下に保持する。このように処理した際に、触媒はその特異活性を少なくとも7日間

後に、このフラスコを、回転蒸発器を用いて45℃、約 9.3×10^{-4} Paで75分間攪拌し、次いで、混合物を濃縮乾燥させた。こうして得られた固体生成物を、次に使用されるまでアルゴン気下に保持した。

B. TiO_2 担体上の5重量%ロジウム3g、 $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (使用前に蒸溜)0.276ml及び酢酸エチル18mlをアルゴン気下に反応器中に導入した。生じる混合物を、回転蒸発器を用いて、45℃で約1時間15分緩徐に攪拌した。次いでこれを濃縮乾燥させた。こうして得られた触媒を、次の使用まで、アルゴン気下に保持した。

4-tert-ブチル-シクロヘキサノールの製造

4-tert-ブチル-フェノール50g(0.33mmol)、前記のAで製造された触媒1.35g及びシクロヘキサン100gを窒素気下にオートクレーブ中に導入し、次いで、約 1.6×10^5 Paの安定な圧力に達するまで水素を導入した。次いで、反応混合物を約98℃に加熱し、反応

をガスクロマトグラフィにより追跡した。

135分後に、約45℃に冷却することにより反応を中断させ、オートクレーブを真空気流で掃気した。濾過後に、アルゴン気下に触媒を回収し、シクロヘキササンで洗浄し、次の水素化操作のために再循環させた。

澄明濾液の蒸発により4-*tert*-シクロヘキサノールが、98%の収率で得られた。異性体含有率は、シス異性体81.9%及びトランス異性体15.9%であつた。

例2～5

4-*tert*-ブチル-フェノール86.72g (0.578モル)、アルミナ上の5重量%ロジウム2.31g (ロジウム1.12モルに相当)、テトラフルオロ硼酸(31%溶液)2.50ml [HBF₄ 1.4モルに相当]及びテトラヒドロフラン200mlより成る混合物を、攪拌機を備えたオートクレーブ中に真空気流下で導入し、次いで、圧力が約5×10⁵ Paに達するまで水素を導入した。

造された触媒1.35g及びシクロヘキササン150gを真空気流下オートクレーブ中に入れ、次いで、水素を約10⁵ Paの圧力に達するまで導入した。混合物を70℃に加熱し、ガスクロマトグラフィによりこの反応を追跡した。反応を冷却により停止させ、オートクレーブを真空で掃気した。濾過後に、アルゴン気流下に触媒を回収し、シクロヘキササンで洗浄し、次の水素化操作に戻した。澄明濾液を蒸発させると、残分が得られるから、これを蒸留すると、シス異性体87.7%を含有する異性体混合物95.15gが得られた。

例7

4-*tert*-ブチル-シクロヘキサノールの製造

前記例1Bに記載の方法により製造された触媒1.35gの存在における4-*tert*-ブチル-フェノール50gの処理及び反応を例1の記載と同様に実施すると、シス異性体82.9%を含有する4-*tert*-ブチル-シクロヘキサノールの混合物が得られた。

混合物を室温で約24時間激しく攪拌し続けた。

濾過及び慣用の蒸留後処理の後に、4-*tert*-ブチル-シクロヘキサノールが殆んど定量的に得られた。このシス/トランス異性体比は84.1/15.9であつた。

HBF₄を後に記載の触媒に代えて、前記の一般的操作に従つて、他の実験を行なつた。使用触媒触媒体に対応して、得られた4-*tert*-ブチル-シクロヘキサノールのシス/トランス異性体比を示す。

例	触 媒	シス/トランス異性体比
3	Rh/Al ₂ O ₃ +BF ₃ ・2OEt ₂ H	81/19
4	Rh/Al ₂ O ₃ +BF ₃ ・H ₂ PO ₄	85/13
5	Rh/Al ₂ O ₃ +BF ₃ ・2H ₂ O	81/18

例6

4-*tert*-ブチル-シクロヘキサノールの製造

4-*tert*-ブチル-シクロヘキサノン100g (0.649モル)、例1に記載のようにして製

例8

触媒再循環(寿命)実験

4-*tert*-ブチル-フェノール2kg (13.33モル)、シクロヘキササン2kg及び例1Aの記載のようにして製造された触媒28gを、真空で3回掃気されたオートクレーブ中に装入した。次いで、1.6×10⁵ Paで圧力に達するまで水素を導入した。反応を、GCにより追跡し、交換率が1%以下の中間体4-*tert*-ブチル-シクロヘキサノンの含有率を示した際に停止させた。次いで、反応混合物を前記例と同様に処理した。濾過により単離された触媒は次の表に示されているような継続的^{され}反応で使用された。

反応回数	反応時間(分)	シス-アルコール(%)	トランス-アルコール(%)
1	1.8	84.7	14.5
2	2.0	84.0	15.5
3	2.3	83.8	15.4
4	3.0	83.8	15.6
5	3.0	83.1	15.8
6	2.5	83.2	15.8
7	2.8	83.9	15.3
8	3.0	82.1	15.0
		平均 83.0 ± 0.8	15.4 ± 0.4

代理人 弁護士 矢野敏雄



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**